

⑫ 公開特許公報(A) 平2-255822

⑪ Int.Cl.³

C 08 G 18/44

識別記号

NDW

庁内整理番号

7602-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ポリウレタンの製造方法

⑮ 特 願 平1-114686

⑯ 出 願 平1(1989)5月8日

優先権主張

⑰ 昭63(1988)12月19日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-319826

⑳ 発 明 者 村 井 孝 明 広島県大竹市玖波4丁目13-5

\textcircled{21} 発 明 者 藤 井 龍 美 広島県大竹市玖波4丁目4-2

\textcircled{22} 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

有機ジイソシアネート化合物と分子内に2個以上の活性水素を有する化合物とを反応させてポリウレタンを製造するに当たり、用いられる活性水素を有する化合物が、脱塩酸工程を必要とする化合物、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートからなる群から選ばれる1種類と脂肪族ジオールとを反応させて得られるポリカーボネートジオールであって、該脂肪族ジオールが

① 分子量3000～20000のポリエーテルポリオール20～80重量%

② 炭素数20以下の多価アルコールの中から選ばれる少なくとも1種類を80～20重量%の比率で混合したものからなることを特徴とするポリウレタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリウレタンの製造方法に関する。

さらに詳しくは、常温で液状あるいは容易に融解する固体状で、作業性にすぐれた、低融点のポリカーボネートジオール化合物に有機ジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリウレタンの製造方法に関する。

〔従来技術〕

ポリウレタン樹脂は、フォーム、接着剤、スパンデックス等の繊維、エラストマー、塗料など多くの分野に使用されており、その主原料は、ジイソシアネート化合物とポリオール化合物である。

その中のポリオール化合物としては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール類、アジピン酸などの2価カルボン酸と多価アルコールから誘導されるポリエステルポリオール、ラクトン類をアルコールと反応させて得られるポリラクトンポリオールなどが用いられ、その要求性能に応じて各

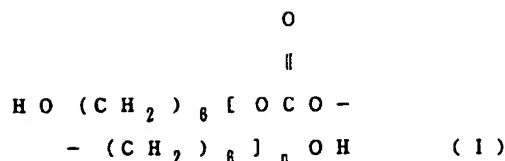
種の用途に使い分けされている。

しかしながら、ポリエーテルポリオールはエーテル結合を有するためこれを用いて製造されたウレタン樹脂は耐熱性、耐候性が悪いという欠点をもっている。

一方、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオールはエステル結合を有するためこれを用いて製造されたウレタン樹脂は耐水性に劣るという欠点をもっている。

これらの欠点を克服した新しいウレタン樹脂を得るためには原料として分子構造中にカーボネート結合を有するポリオールを用いることが提唱されている。

現在最も広く用いられているポリカーボネートポリオール、すなわち、分子構造中にカーボネート結合を有するポリオールは分子構造中に次式 (I) で示すように1, 6-ヘキサンジオールを基本骨格として有している。



この基本骨格中に1, 6-ヘキサンジオール構造を有しているポリカーボネートジオールは、それを用いて得られるポリウレタン樹脂が機械強度、耐熱性、耐湿性など、非常にバランスのとれたものであり、工業的に容易に製造される利点も有している。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、この1, 6-ヘキサンジオール構造を基本骨格中に有しているポリカーボネートジオールは、結晶性を有しているため、これを用いて得られるポリウレタン樹脂は低温特性に劣るという欠点がある。

一方、低温特性に優れるポリエーテルポリオール系ポリウレタンは耐熱性に欠けるという問題点を有している。

本発明者らは、これらの問題点を解決し機械強

度、耐湿熱性に優れ、かつ、低温特性が改善されたポリカーボネートジオール系ポリウレタンを合成し得ることを見出し、本発明に到った。

[発明の構成]

即ち、本発明は、

「有機ジイソシアネート化合物と分子内に2個以上の活性水素を有する化合物とを反応させてポリウレタンを製造するに当たり、用いられる活性水素を有する化合物が、脱塩酸工程を必要とする化合物、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートからなる群から選ばれる1種類と脂肪族ジオールとを反応させて得られるポリカーボネートジオールであって、該脂肪族ジオールが

①分子量300～2000のポリエーテルポリオール20～80重量%

②炭素数20以下の多価アルコールの中から選ばれる少なくとも1種類を80～20重量%の比率で混合したものからなることを特徴とするポリウレタンの製造方法」

である。

本発明のポリウレタンの製造方法に用いるポリカーボネートジオールの1成分となる化合物の中で脱塩酸工程を必要とする化合物としてはホスゲン、ビスクロルホルメートなどがある。

アルキレンカーボネートとしてはエチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネートなどがある。

ジアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどがある。

ジアルキルカーボネートとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。これらは、いずれも公知の方法により、以下に述べるジオール化合物と反応してポリカーボネートジオールを形成することができる。

本発明のポリウレタンの製造方法における①ポリエーテルポリオールとしてはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等の種々の多価アルコールに

プロピレンオキシドを開環重合させたポリプロピレングリコール、更にはエチレンオキシドとプロピレンオキシドを共重合させたポリエーテルポリオール等が挙げられる。

また、テトラヒドロフランの開環重合体であるポリテトラメチレングリコール等も用いることができる。

これらのポリエーテルポリオールの分子量は300～2000であることが好ましい。

分子量が300以下ではポリエーテルポリオールのもつ特性が充分発揮されず得られるカーボネートジオールの低温特性は改良されない。

また、分子量2000以上のポリエーテルポリオールを用いた場合、カーボネートジオールの持つ特性を出そうとすると、得ようとするカーボネートジオールの分子量は最低4000～5000となる。

このような分子量のポリオールは実質上ウレタン原料として意味をなさないものである。

これらのポリエーテルポリオールは単独でまた

は2種以上混合して用いても良い。

以上①のポリエーテルポリオール20～80重量%に②である炭素数20以下の多価アルコールの中から選ばれる少なくとも1種類を80～20重量%の割合になるように仕込んで反応させる。

②である炭素数20以下の多価アルコールとしては以下のものが使用可能である。

エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールのヒドロキシシビバリン酸エステル、2-メチルペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 3, 5-トリメチルペンタンジオールなどである。

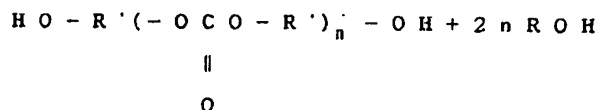
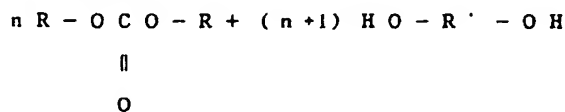
①のポリエーテルポリオールが20重量%より少ない場合には得られるポリカーボネートジオールの低温特性が悪く、本発明の目的とする性能が得られない。

また①のポリエーテルポリオールが80重量%より多くなると②である炭素数20以下の多価アルコールを併用する意味がなくなることとカーボネート結合のもつ特徴が失われ、これを用いて合成されるポリウレタンにおいて機械強度などが得られない。

本発明において用いられるジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好適である。

炭素数20を超えるものを用いても工業的に優れた好ましいポリカーボネートジオールは得られない。

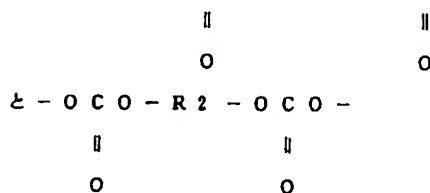
本発明において用いられるポリカーボネートジオールを得るための反応を一般式で表わすと下記のようになる。



(Rはアルキル基または塩素、R'はポリエーテルポリオールまたは1, 6-ヘキサジオール残基)

この際、原料に使用した2種のジオール化合物は、カーボネート結合でランダムに分子内に組みこまれる。

一つを $H O - R^1 - O H$ 、もう一方を $H O - R^2 - O H$ とすると $- O - C O - R^1 - O - C - O -$



とがランダムに分子内に存在する。

カーボネート結合によりポリエーテル鎖がランダムに結合されることにより結晶性をくずし、得られたカーボネートジオールが低温特性を示すこ

とになる。

では次に

①分子量300～2000のポリエーテルポリオール20～80重量%

②炭素数20以下の多価アルコールを80～20重量%

の両者を混合した脂肪族ジオールと反応させるもう一つの原料としてジアルキルカーボネートを用いた場合についてその反応の手順などの状況を詳細に説明する。

反応には、エステル交換で通常用いられる触媒を用いることができる。

例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ヒ素およびセリウムのような金属ならびにこれらのアルコキシドがある。

別の好適な触媒の例を挙げると、アルカリおよびアルカリ土類金属の炭酸塩、ホウ酸亜鉛、酸化

亜鉛、ケイ酸鉛、ヒ酸鉛、炭酸鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム、三酸化セリウム、およびアルミニウムイソプロポキシドがある。

特に有用で好ましい触媒は、有機酸のマグネシウム、カルシウム、セリウム、バリウム、亜鉛、スズ、チタンなどの金属塩のような有機金属化合物である。

触媒の使用量は出発原料の総重量の0.0001%～1.0%が適当である。

好ましくは0.001～0.2%である。

反応温度は80℃～220℃程度が好ましい。

反応初期にはジアルキルカーボネートの沸点近辺の温度で反応が行なわれ、反応が進行するにつれ、徐々に温度を上げさらに反応を進める。

生成したジオール化合物と原料ジアルキルカーボネートとの分離が可能な装置は通常は蒸溜塔付反応器であり、ジアルキルカーボネートを還流させながら反応をおこない、反応の進行とともに生成してくるアルコールを溜出させる。

この時溜出されるアルコールとともにジアルキ

ルカーボネートが一部共沸して散逸する場合には、原料を計量して仕込む場合にこの散逸量を見込んでおくのがよい。

前記反応式によるとジアルキルカーボネート n モルに対してジオール化合物 $(n+1)$ モルが理論モル比であるが、実際にはジアルキルカーボネート/ジオール化合物のモル比を理論モル比の1.1～1.3にするのがよい。

反応は常圧で行なうことができるが、反応後半に減圧下、例えば1mmHg～200mmHgで行ない、反応の進行を早めることができる。

本発明におけるポリカーボネートジオールの分子量は、原料のジオール化合物と、ジアルキルカーボネート、ジアルキレンカーボネートなどとの反応モル比を変えることにより調節することができる。

即ち、前式の n を調節することで、分子量の制御が可能である。

用い得る有機ジイソシアネート化合物としては以下のようなものがある。

すなわち、2,4トリレンジイソシアネート、2,6トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,5ナフタレンジイソシアネート、カーボジイミド変性MDI、キシリレンジイソシアネートなどが挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

また、この際、必要に応じて鎖延長剤を上記混合物に共存させても構わない。

鎖延長剤としては活性水素を有する低分子化合物があり、それらの具体例としては以下のようなものがある。

エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2-メチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、エチレン

ジアミン、プロピレンジアミン、ヒドラジン、イソホロレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

本発明において、ポリウレタンを製造する方法としてはポリオールと過剰の有機ジイソシアネートを反応させ、末端イソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、次にジオール、ジアミンなどの鎖延長剤を反応させてポリウレタンとするプレポリマー法、あるいは全成分を同時に添加してポリウレタンを作るワンショット法等いずれの方法でもとり得る。

また、これらの反応は無溶剤でも溶媒中でも行うことができる。

溶剤としては不活性なものを用いるのが好ましい。具体的には、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジメチルフォルムアミド、テトラヒドロフランなどがある。

また、ウレタン化反応に際して、ウレタン化触

媒を使用することも出来る。

例えばオクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物或いは、N・メチルモルホリン、トリエチルアミン等の3級アミンが挙げられる。

本発明の製造方法で得られたポリカーボネートジオール系ポリウレタンにおいて、ポリカーボネートジオール中の脂肪族ジオールが

①分子量300～2000のポリエーテルポリオール20～80重量%

②炭素数20以下の多価アルコールの中から選ばれる少なくとも1種類を80～20重量%の組み合わせで使用されていることを確認することができる。

〔発明の効果〕

このようにして得られたポリカーボネートジオールを原料として得られるポリウレタンは低温特性、機械強度、耐湿熱性などバランスのとれたものであり、エラストマー、接着剤、磁気テープのバインダー、スパンデックス等種々の工業的用途

に広く用いることができる。

以下実施例をもって本発明を説明する。

〔合成例-1〕

攪拌機、温度計10段の目皿の蒸留塔を備えた2ℓの丸底フラスコにジメチルカーボネート620g(6.89モル)、1,6-ヘキサジオール740g(6.27モル)、分子量830のポリテトラメチレングリコール(三菱化成社製PTMG800)640g(0.77モル)、触媒としてテトラブチルチタネート0.30gを仕込み、常圧下でジメチルカーボネートの沸騰下で反応を行ない留出するメタノールを留去させた。

反応缶の温度は徐々に上昇し、200℃に到達し、メタノールの留出がほとんどなくなった時点で減圧操作を開始し最終20mmHgの減圧下で未反応物を留去させ反応生成物を得た。

得られたポリカーボネートジオールはOH価55.2、融点約30℃のペースト状物であった。

〔合成例-2〕

分子量830のポリテトラメチレングリコール

(三菱化成社製PTMG800)640g(0.77モル)の替わりに分子量750のポリプロピレングリコール(三洋化成工業製サンニックスP750)を640g(0.853モル)用いた以外は合成例1と同様に行なって以下のような結果を得た。

得られたポリカーボネートジオールはOH価57.1の粘稠液状物であった。

〔合成例-3〕

1,6-ヘキサジオールの替わりに3-メチルペンタジオールを740g(6.27モル)用いた以外は合成例1と同様に行なって以下のような結果を得た。

得られたポリカーボネートジオールはOH価55.2の粘稠液状物であった。

〔合成例-4〕

1,6-ヘキサジオールの替わりに1,4-ブタジオール990g(11モル)用いた以外は合成例1と同様に行なって以下のような結果を得た。

得られたポリカーボネートジオールはOH価56.5、融点約30℃のペースト状物であった。

〔合成例-5〕

1,6-ヘキサンジオール単独の替わりに3-メチルペンタンジオールをモル比2/1の比率で混合して用いた以外は合成例1と同様に行なって以下のような結果を得た。

得られたポリカーボネートジオールはOH価55.8の粘稠液状物であった。

〔合成例-6〕

分子量830のポリテトラメチレングリコール(三菱化成社製PTMG800)の替わりに分子量650のポリテトラメチレングリコール(三菱化成社製PTMG650)を640g(0.98モル)用いた以外は合成例1と同様に行なって以下のような結果を得た。

得られたポリカーボネートジオールはOH価57.2の粘稠液状物であった。

〔比較合成例〕

合成例-1と同様の装置を用いジオール化合物

として1,6-ヘキサンジオールを100%用いて、同様にポリカーボネートジオールを得た。

〔実施例1~6, 比較例〕

合成例-1~6および比較合成例で得られたポリカーボネートジオールを原料とし、以下に示す反応条件でポリウレタンを合成し、このポリウレタンから膜厚150μmのウレタンフィルムを作成し、物性を評価した。

〔ポリウレタン反応条件〕

(1) 配合

ポリオール	100	部
1,4BG	8.3	部
MDI	35.6	部
溶剤(DMF)	267.3	部

注) ポリオール(Mv2000)/1,4BG/MDI

NCO/OH = 1.03

1,4BG/ポリオール = 2.0

(2) クッキングスケジュール

ポリオールを100部、1,4BGを8.3部、溶剤を144部を反応器に仕込み、60℃になる

まで加温する。

次いで、MDI35.6部を追加し、さらに昇温する。

反応器内の温度が80℃になったらそのままの温度を数時間維持する。

その後、反応器内の温度を60℃になるまで除熱する。

60℃になった時点で溶剤を123.3部追加してそのままの温度で熟成する。

(3) ポリウレタンの性状

NV(%) = 35

VIS(cp/25℃) = 6~8万

溶剤 = DMF

(4) フィルムの作成

離型紙上にポリウレタン溶液をコートし、強制乾燥する。

仕上がり膜厚(μ) = 150

(5) 物性測定

JIS3号ダンベル打ち抜き

測定機 島津オートグラフ

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例
用いられたポリカーボネート ジオール	合成例1の PCD	合成例2の PCD	合成例3の PCD	合成例4の PCD	合成例5の PCD	合成例6の PCD	比較合成例の PCD
100%モジュラス (kgf/cm^2)	49	40	45	60	45	52	69
300%モジュラス (kgf/cm^2)	101	60	120	110	108	150	410
抗張力 (kgf/cm^2)	411	215	458	502	490	520	652
伸び (%)	567	320	550	490	520	540	400
100%モジュラス (kgf/cm^2 , -10°C)	71	102	80	76	73	98	728
300%モジュラス (kgf/cm^2 , -10°C)	260	150	250	240	270	230	-
100%モジュラス (kgf/cm^2 , -30°C)	162	350	180	190	146	186	403
300%モジュラス (kgf/cm^2 , -30°C)	648	-	630	720	598	740	-

表 1 に結果を示す。

手 続 補 正 書 (自 発)

表 1 で示すように、本発明のポリウレタンは
低温特性に優れている。(以下余白)

平成 1 年 8 月 7 日

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 1 1 4 6 8 6 号

2. 発明の名称

ポリウレタンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 児島 章郎

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



5. 補正の内容

(1) 明細書の第9ページ13行目

「本発明において用いられる・・・」

を

「本発明においてアルキルカーボネートを用いて」
に修正する。

(2) 明細書の第10ページ4行目～5行目

「(Rはアルキル基または塩素、R'はポリエーテルポリオールまたは1,6-ヘキサンジオール残基)」

を

「(Rはアルキル基、R'はポリエーテルポリオールの残基または炭素数20以下の多価アルコールの残基)」

に修正する。

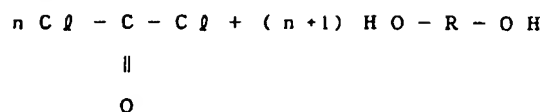
(3) 明細書の第10ページ7行目

「この際、原料に・・・」

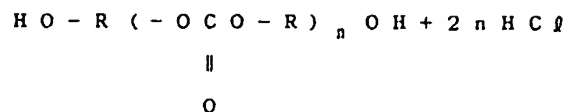
の前に以下を追加する。

「本発明において、脱塩酸工程を必要とする化合物としてホスゲンを用いた場合、ポリカー

ボネートジオールを得る反応は一般式で表わすと下記ようになる。

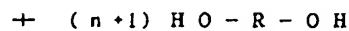
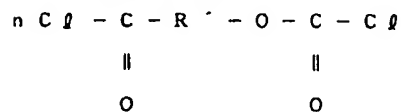


→

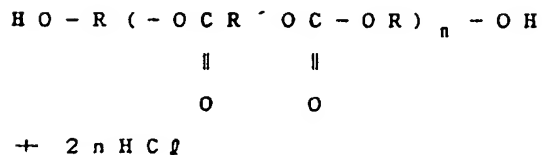


(Rはアルキル基)

本発明において、脱塩酸工程を必要とする化合物としてビスクロロフォーマートを用いた場合、ポリカーボネートジオールを得る反応は一般式で表わすと下記ようになる。



→



(Rはアルキル基、R'アルキレン基を表わす)」

(以下余白)